

<p>85-173094/29 C02D22E13F06 CIBA 23.12.83 CIBA GEIGY AG *EP-148-730-A 23.12.83-CH-006885 (17.07.85) C07d-213/64 D06m-16 Protecting keratin from insect attack - with new and known pyridyloxy-tri:fluoro:methane sulphonanilide derivs.</p>	<p>C(7-D4, 12-N2) D(7-B, 9-A1B) E(7-D4) F(3-C2B) 2 045</p>
<p>C85-075510 D/S: BE CH DE FR GB IT LI NL. (A) Pyridyloxy-trifluoromethanesulphonanilides of formula (I) and their salts are new:</p> <div data-bbox="284 861 730 987"> <p style="text-align: center;">(I)</p> </div> <p>n and m = 0-3; R₁ and R₂ = halogen, haloalkyl, alkyl, NO₂, CN, alkoxy, haloalkoxy or alkoxycarbonyl; provided that: (a) at least one substit. is halogen, haloalkyl or haloalkoxy;</p>	<p>and (b) n+m is at least 2 when R₁ or R₂ is halogen. (B) Keratin materials (esp. wool and furs) are protected from attack by insects by treatment with cpds. (I) or their salts, including those excluded by proviso (b). <u>MORE SPECIFICALLY</u> (I) are of formula (Ia):</p> <div data-bbox="876 819 1380 987"> <p style="text-align: center;">(Ia)</p> </div> <p>R'₁ = Cl or 1-4C chloro- or fluoroalkyl; R''₁ = H, Cl or 1-4C alkyl; R'₂ = H, 1-4C alkyl, 2-5C alkoxycarbonyl or Cl; R''₂ = H, 1-4C alkyl or Cl.</p> <p style="text-align: right;">EP-148730-A*</p>

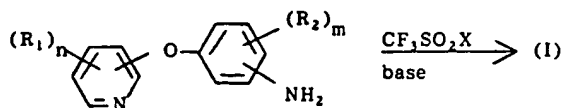
© 1985 DERWENT PUBLICATIONS LTD.

128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England

US Office: Derwent Inc. Suite 500, 6845 Elm St. McLean, VA 22101

Unauthorised copying of this abstract not permitted.

PREPARATION



(X = halogen or OSO_2CF_3).

EXAMPLE

A soln. of 13g 4-(5-trifluoromethyl-2-pyridyloxy)aniline and 6.1g N,N-dimethylaniline in 100 ml CH_2Cl_2 was treated dropwise at $-15^\circ C$ with 14.8g trifluoromethanesulphonic anhydride, warmed to room temp., and worked up to give 4-(5-trifluoromethyl-2-pyridyloxy)-trifluoromethanesulphonanilide, m.pt. $162-165^\circ C$. (32pp367DAH DwgNo0/0).

(G)ISR: No Search Report.

EP-148730-A

© 1985 DERWENT PUBLICATIONS LTD.
128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England
US Office: Derwent Inc. Suite 500, 6845 Elm St. McLean, VA 22101
Unauthorised copying of this abstract not permitted.

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

0 148 730
A2

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 84810632.4

51 Int. Cl. 4: C 07 D 213/64, D 06 M 16/00

22 Anmeldetag: 17.12.84

30 Priorität: 23.12.83 CH 6885/83

71 Anmelder: CIBA-GEIGY AG, Postfach, CH-4002 Basel (CH)

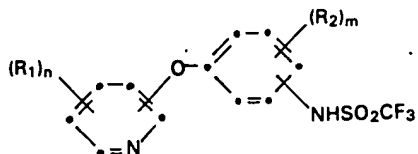
43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 17.07.85
Patentblatt 85/29

72 Erfinder: Böger, Manfred, Wilhelm Glock-Strasse 14,
D-7858 Weil am Rhein 5 (DE)
Erfinder: de Sousa, Bernardo, Dr., Paradiesstrasse 15,
CH-4125 Riehen (CH)
Erfinder: Reinehr, Dieter, Dr., Wolfsheule 10,
D-7842 Kandern (DE)
Erfinder: Schmid, Werner, Keltenweg 40,
CH-4125 Riehen (CH)
Erfinder: Rempfler, Hermann, Dr.,
Brücklismattstrasse 16, CH-4107 Ettingen (CH)
Erfinder: Tobler, Hans, Dr., Baselmattweg 157,
CH-4123 Allschwil (CH)

84 Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB IT LI NL

54 Verfahren zum Schützen von Keratinmaterial vor dem Befall durch keratinfressende Insekten und neue Pyridyloxytrifluormethansulfonanilide.

57 Es wird ein Verfahren zum Schützen von Keratinmaterial gegen Keratinschädlinge mit Hilfe von zum grössten Teil neuen Pyridyloxytrifluormethansulfonaniliden beschrieben. Die letzteren entsprechen der Formel



worin R₁ und R₂ unabhängig voneinander jeweils Halogen, Halogenalkyl, Alkyl, Nitro, Cyano, Alkoxy, Halogenalkoxy oder Alkoxy-carbonyl und n und m unabhängig voneinander 0 oder eine Zahl von 1 bis 3 bedeuten, wobei, wenn n bzw. m > 1, die Substituenten R₁ bzw. R₂ gleich oder verschieden sein können und wobei im Molekül mindestens ein Substituent aus der Gruppe Halogen, Halogenalkyl und Halogenalkoxy enthalten ist.

Verfahren zur Herstellung dieser Verbindung sowie deren Verwendung als Wirkstoff in Motten- und Käferschutzmitteln werden ebenfalls beschrieben.

EP 0 148 730 A2

CIBA-GEIGY AG

Basel (Schweiz)

1-14713/+

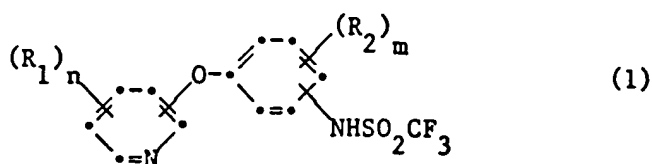
Verfahren zum Schützen von Keratinmaterial vor dem Befall durch keratinfressende Insekten und neue Pyridyloxytrifluormethansulfonanilide

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Schützen bzw. Ausrüsten von Keratinmaterial vor bzw. gegen Befall durch keratinfressende Insekten durch Behandlung dieser Materialien mit bestimmten Pyridyloxytrifluormethansulfonaniliden; ferner neue Pyridyloxytrifluormethansulfonanilide, Verfahren zu deren Herstellung, diese enthaltende Mittel und deren Verwendung als Motten- und Käferschutzmittel.

Aus der DE-A-890 883, DE-A-1 058 049 und US-A-3,066,166 sind Chlor-methansulfonamide mehrkerniger Amine, u.a. halogenierte Phenoxychlor-methansulfonanilide bekannt, die als Schutzmittel gegen Textilschädlinge sowie gegen Schimmel- und Bakterienbefall eingesetzt werden können.

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass bestimmte Pyridyloxytrifluormethansulfonanilide sich besonders gut als Schutzmittel gegen keratinfressende Insekten eignen. Einige Pyridyloxytrifluormethansulfonanilide sind aus der US-A-3,686,192 bekannt. Sie werden dort als herbizid und antiinflammatorisch wirksame Substanzen beschrieben.

Das erfindungsgemäße Verfahren zum Schützen bzw. Ausrüsten von Keratinmaterial bzw. keratinhaltigem Material vor bzw. gegen Befall durch keratinfressende Insekten ist dadurch gekennzeichnet, dass man das zu schützende Material mit Verbindungen der Formel



oder deren Salzen behandelt, worin

R_1 und R_2 unabhängig voneinander jeweils Halogen, Halogenalkyl, Alkyl, Nitro, Cyano, Alkoxy, Halogenalkoxy oder Alkoxycarbonyl und n und m unabhängig voneinander 0 oder eine Zahl von 1 bis 3 bedeuten, wobei, wenn n bzw. $m > 1$, die Substituenten R_1 bzw. R_2 gleich oder verschieden sein können und wobei im Molekül mindestens ein Substituent aus der Gruppe Halogen, Halogenalkyl und Halogenalkoxy enthalten ist.

Weiter betrifft die Erfindung die Verwendung von Verbindungen der Formel (1) als Schutzmittel für Keratinmaterial bzw. keratinhaltiges Material gegen keratinfressende Insekten sowie das mit Hilfe von Verbindungen der Formel (1) geschützte bzw. ausgerüstete Material.

In Formel (1) sind unter Halogen alle Halogenatome zu verstehen, insbesondere Chlor, Brom und Fluor. Bevorzugt ist Chlor. Unsubstituierte und substituierte Alkylgruppen und Alkoxygruppen weisen insbesondere 1 bis 6 C-Atome, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atome auf. Halogenalkyl- und -alkoxygruppen enthalten vorzugsweise Chlor oder/und Fluor als Halogenatome. Alkoxycarbonylgruppen weisen 2 bis 5 C-Atome vorzugsweise 2 C-Atome auf.

Die Wirkstoffe enthalten im Molekül neben der $-NHSO_2CF_3$ -Gruppe mindestens einen Halogen- oder halogenhaltigen Substituenten. In bevorzugten Verbindungen beträgt die Gesamtzahl der Substituenten $R_1 + R_2$ 1 bis 4 ($n + m = 1$ bis 4), vorzugsweise 2 bis 4 ($n + m = 2$ bis 4). Sind im Pyridin- bzw. Phenylkern mehrere Substituenten vorhanden (R_1 oder R_2), so können diese selbstverständlich gleich oder verschieden sein. Von den Substituenten Halogenalkyl, Nitro, Cyano und Halogenalkoxy sind in den Verbindungen der Formel (1) vorzugsweise höchstens 3, insbesondere höchstens 2 und besonders bevorzugt höchstens einer vorhanden. Die genannten Substituenten treten dabei vorzugsweise als Substituenten R_1 auf.

Die Wirkstoffe der Formel (1) können im erfindungsgemässen Verfahren auch in Form ihrer Salze eingesetzt werden. Unter diesen Salzen sind insbesondere die Alkalimetall- und Ammoniumsalze (inklusive substituierte, sich von Aminen ableitende Ammoniumsalze) zu erwähnen. Bevorzugt sind z.B. Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze.

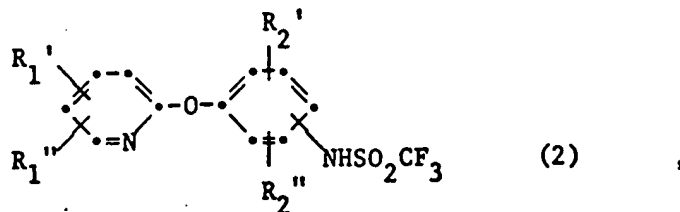
Im erfindungsgemässen Verfahren werden als Verbindungen der Formel (1) vorteilhaft solche eingesetzt, worin für den Fall, dass R_1 oder R_2 für Halogen steht, die Summe $n + m$ mindestens 2 beträgt.

Insbesondere werden solche Verbindungen der Formel (1) verwendet, worin R_1 und R_2 unabhängig voneinander Chlor, Fluor, C_1-C_4 -Halogenalkyl, worin Halogen für Chlor oder/und Fluor steht, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkoxycarbonyl, Nitro oder Cyano bedeuten, vor allem solche, worin mindestens einer der Substituenten R_1 oder R_2 , vorzugsweise R_1 , Chlor oder C_1-C_4 -Halogenalkyl, vorzugsweise Trifluormethyl, bedeutet, wobei vorzugsweise einer der Substituenten R_1 für C_1-C_4 -Halogenalkyl, insbesondere für Trifluormethyl, steht.

In bevorzugten Verbindungen der Formel (1) beträgt die Summe $n + m$ 1 bis 4, insbesondere 2 bis 4. Ferner sind jene Verbindungen der Formel (1) hervorzuheben, in denen die $NHSO_2CF_3$ -Gruppe in 4-Stellung steht, wobei von solchen Verbindungen jene besonders zu erwähnen sind, in denen eine oder beide ortho-Stellung(en) zur $-NHSO_2CF_3$ -Gruppe durch C_1-C_4 -Alkyl, vorzugsweise Methyl, besetzt sind.

Ferner werden im erfindungsgemässen Verfahren besonders vorteilhaft solche Verbindungen der Formel (1) eingesetzt, worin der Pyridinring über die 2-Stellung mit dem Sauerstoffatom verknüpft ist.

Praktisch wichtige Verbindungen der Formel (1), die im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzt werden können, entsprechen der Formel



worin

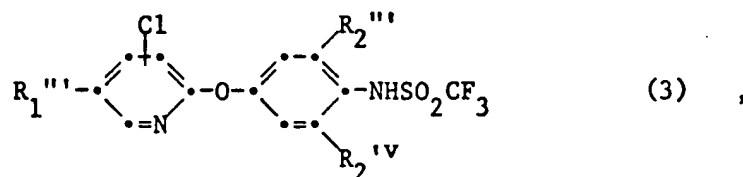
R_1' Chlor oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl, worin Halogen für Chlor oder/und Fluor steht, vorzugsweise Trifluormethyl,

R_1'' Wasserstoff, Chlor oder C_1 - C_4 -Alkyl,

R_2' Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl, C_1 - C_4 -Alkyl oder Chlor und

R_2'' Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Chlor bedeuten,

wobei solche der Formel



worin

R_1''' Trifluormethyl oder Chlor und R_2''' und R_2'' unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder $-\text{COOCH}_3$ bedeuten, besonders gute Ergebnisse liefern.

Die im erfindungsgemässen Verfahren zum Schützen von Keratinmaterial gegen keratinfressende Insekten verwendbaren Verbindungen der Formel (1) wirken insbesondere z.B. gegen keratinfressende Larven von Lepidoptera, z.B. Tineola spec. und Tinea spec. sowie gegen keratinfressende Larven von Coleoptera, z.B. Anthrenus spec. und Attagenus spec. Sie eignen sich vorzüglich zum Schützen von keratinischem bzw. keratinhaltigem Material gegen Insektenfrass, insbesondere zur wasch- und lichtechten Ausrüstung gegen Insekten, insbesondere zur Motten- und Käferrechtausrüstung von derartigen Materialien. Es kann keratinisches, bzw. keratinhaltiges Material sowohl in rohem als auch in verarbeitetem Zustand ausgerüstet werden, z.B. rohe oder verarbeitete Schafwolle, Produkte aus anderen Tierhaaren, Felle, Pelze und Federn.

Praktisch besonders wichtig ist die Wirksamkeit der Verbindungen der Formel (1) gegen die Larven der Kleidermotte (*Tineola bisselliella*), der Pelzmotte (*Tinea pellionella*) und der Samenmotte (*Hofmannophila pseudopretella*) sowie gegen die Larven der Pelz- und Teppichkäfer (*Attagenus spec.* bzw. *Anthrenus spec.*), z. B. des Wollkraut-Blütenkäfers (*Anthrenus verbasci*), des Bibernell-Blütenkäfers (*Anthrenus pimpinellae*), des Gemeinen Teppichkäfers (*Anthrenus scrophulariae*), des Bebänderten Teppichkäfers (*Anthrenus fasciatus*), des Gefleckten Pelzkäfers (*Attagenus pellio*) und vor allem des Dunklen Pelzkäfers (*Attagenus piceus*) und des Teppichkäfers (*Anthrenus flavipes*).

Bevorzugt wird das erfindungsgemässe Verfahren einerseits zum Schützen von Textilien aus Wolle, z.B. von Wolldecken, Wollteppichen, Wollwäsche, Wollkleidern und Wirkwaren bzw. wollhaltigen Textilien, wie Mischgeweben, deren eine Komponente Wolle ist, z. B. Mischgeweben aus Wolle und anderen Naturfasern, vorzugsweise Baumwolle oder aus Wolle und Kunstfasern, andererseits auch zum Schützen von Pelzen und Fellen vor dem Befall durch die erwähnten Schädlinge eingesetzt.

Die Verbindungen der Formel (1) werden auf die oben erwähnten Substrate, insbesondere auf wollene und wollhaltige Textilien, vorzugsweise mit Hilfe der aus der Färbereipraxis bekannten Methoden wie Ausziehfärbverfahren und Foulardapplikation aufgebracht. Zu diesem Zweck wird eine wässrige Lösung oder Dispersion (bzw. Emulsion oder Suspension) des jeweiligen Wirkstoffes angefertigt. Der Wirkstoff kann vorher in organischen Lösungsmitteln wie aliphatischen und alicyclischen Alkoholen, Ketonen, Kohlenwasserstoffen wie Benzol, Xylolen, Toluol, Benzinen, ferner chlorierten und fluorierten Kohlenwasserstoffen, insbesondere in Propylenglykol, Methoxyäthanol, Aethoxyäthanol oder Dimethylformamid gelöst und anschliessend dem Applikationsbad zugegeben werden, das zusätzliche in der Färbereipraxis übliche Hilfsstoffe, z. B. Dispergatoren, Netzmittel, Säuren, Basen und/oder Farbstoffe enthalten kann, wobei derartige Hilfsstoffe bereits in der organischen Stammformulierung enthalten sein können.

Die Textilmaterialien können z. B. durch heisse oder kalte wässrige Färbe-, Bleich-, Chromierungs- oder Nachbehandlungsbäder mit den Wirkstoffen imprägniert werden, wobei verschiedene Textilausrüstungsverfahren, wie z. B. das Foulard- oder Ausziehverfahren, in Frage kommen.

Die Behandlung erfolgt zweckmässig bei Temperaturen von 10 bis 100°C, im Färbebad vorzugsweise bei etwa 60-100°C, im Nachbehandlungs- oder Waschbad bei vorzugsweise 10 bis 70, insbesondere 20 bis 60°C.

Als zusätzliche Hilfsmittel können den Applikationsflotten z. B. Dispergatoren, Emulgatoren oder Tenside zugegeben werden. Daneben kann die Flotte auch noch übliche Hilfsstoffe, wie wasserlösliche Perborate, Polyphosphate, Carbonate, Silikate, optische Aufheller, Weichmacher, sauer reagierende Salze, wie Ammonium- oder Zinksilikonfluorid, oder gewisse organische Säuren, wie Oxalsäure, Essigsäure oder besonders Ameisensäure, ferner Antimikrobika und Appreturmittel, z. B. solche auf Kunstharzbasis oder Stärke, enthalten. Falls die Motten- und Käferrechtausrüstung gemeinsam mit dem Färben des Materials (z.B. Wolle) durchgeführt wird, enthalten die Flotten auch noch die entsprechenden Farbstoffe und gegebenenfalls die dazu erforderlichen Hilfsmittel, z. B. Egalisierungsmittel.

Wässrige Applikationsflotten können z. B. Tenside, beispielsweise anionaktive Verbindungen, wie Seifen und andere Carboxylate (z.B. Alkalisalze höherer Fettsäuren), Abkömmlinge von Schwefel-Sauerstoffsäuren (z.B. Natriumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, wasserlösliche Salze von Schwefelsäuremonoestern höhermolekularer Alkohole oder ihrer Polyglykoläther, wie etwa lösliche Salze von Dodecylalkoholsulfat oder von Dodecylalkoholpolyglykoläther-sulfat), Abkömmlinge von Phosphor-Sauerstoffsäuren (z.B. Phosphate), Abkömmlinge mit saurem (elektrophilem) Stickstoff in der hydrophilen Gruppe (z.B. Disulfinsalze), kationaktive Tenside, wie Amine und ihre Salze (z.B. Lauryl-diäthylentriamin), Oniumverbindungen,

Aminoxide oder nichtionogene Tenside, wie Polyhydroxyverbindungen, Tenside auf Mono- oder Polysaccharidbasis, höhermolekulare Acetylen glykole, Polyglykoläther (z.B. Polyglykoläther höherer Fettalkohole, Polyglykoläther höhermolekular-alkylierter Phenole) enthalten.

Im Falle von nicht-wässriger Applikation (Lösungsmittelapplikation) kann ein entsprechender Teil einer Verbindung der Formel (1) auch einem geeigneten Lösungsmittel zugegeben werden und mit der so erhaltenen Lösung kann das zu schützende Material imprägniert werden. Als Lösungsmittel kommen hierfür unter anderen Trichloräthylen, Methylenchlorid, Kohlenwasserstoffe, Propylenglykol, Methoxyäthanol, Aethoxyäthanol, Dimethylformamid in Frage, denen noch Verteilungsmittel (z. B. Emulgatoren, wie sulfiertes Ricinusöl, Fettalkoholsulfate usw.) und/oder andere Hilfsstoffe zugesetzt werden können. Die zu schützenden Materialien werden üblicherweise mit diesen Lösungen einfach imprägniert.

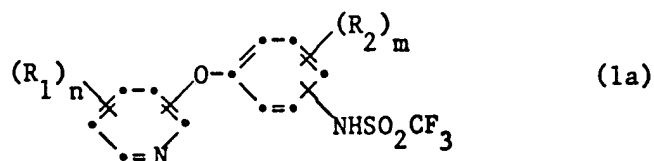
Die Ausrüstung der zu schützenden Materialien kann aber auch mit einem Trockenreinigungsprozess kombiniert werden. Ein entsprechender Teil einer Verbindung der Formel (1) wird zu diesem Zweck im Reinigungsmittel (etwa niedere halogenierte Alkane, z. B. Trichloräthylen usw.) gelöst und der Reinigungsprozess wird wie üblich durchgeführt.

Ein Anteil einer Verbindung der Formel (1) kann aber auch in leicht flüchtigen organischen Lösungsmitteln gelöst werden und diese Lösung kann dann auf das zu schützende Substrat aufgesprüht werden (Sprühapplikation). Für diese Applikationsart eignen sich vor allem wollhaltige Textilien, Pelze und Federn. Der Vorteil der Sprühapplikation besteht darin, dass wegen der Rückgewinnung der Lösungsmittel eine Belastung der Abwässer vermieden wird.

Im erfindungsgemässen Verfahren können die Verbindungen der Formel (1) auch in Kombination mit anderen gegen keratinfressende Insekten wirksamen Schutzmitteln angewendet werden, z.B. in Kombination mit Harnstoffderivaten, Benzimidazolen, aromatischen Sulfonamiden, Phosphor- und Phosphonsäureestern, synthetischen Pyrethroiden und 5-Phenylcarbamoylbarbitursäurederivaten.

Die jeweils eingesetzte Menge an Verbindung der Formel (1), die in das jeweilige Applikationsbad bzw. das nichtwässrige Lösungsmittel eingebracht wird, hängt vom jeweiligen Substrat und der Applikationsmethode ab. Diese Menge wird üblicherweise jedoch so bemessen, dass nach dem Aufziehen auf das jeweils zu schützende Material letzteres etwa 10 bis 2 000 ppm, vorzugsweise 100 bis 1 000 ppm an Verbindung der Formel(1) enthält, wobei die obere Grenze weitgehend durch Ueberlegungen ökonomischer Natur gegeben ist, während die untere Grenze von Kriterien wie angestrebte Breite und Dauerhaftigkeit der Schutzwirkung abhängt. Dies ergibt z.B. für das Ausziehverfahren bei einem Flottenverhältnis von 1 : 20 Konzentrationen von 0,001 bis 1 g Wirksubstanz/l Behandlungsbad, je nach erreichbarem Ausziehgrad. Beim Foulardverfahren sind Konzentrationen bis 2 g Wirksubstanz pro Liter möglich.

Die Erfindung betrifft insbesondere auch neue Pyridyloxytrifluormethansulfonanilide der Formel



und deren Salze, worin R_1 und R_2 unabhängig voneinander jeweils Halogen, Halogenalkyl, Alkyl, Nitro, Cyano, Alkoxy, Halogenalkoxy oder Alkoxy-carbonyl und n und m unabhängig voneinander 0 oder eine Zahl von 1 bis 3 bedeuten, wobei, wenn n bzw. $m > 1$, die Substituenten R_1 bzw. R_2 gleich oder verschieden sein können und wobei im Molekül mindestens ein Substituent aus der Gruppe Halogen, Halogenalkyl und Halogenalkoxy enthalten ist, und wobei für den Fall, dass R_1 oder R_2 für Halogen steht, die Summe $n + m$ mindestens 2 beträgt.

Für die einzelnen Substituenten und die Salze der neuen Verbindungen gelten die im Anschluss an die Formel (1) gegebenen näheren Erklärungen.

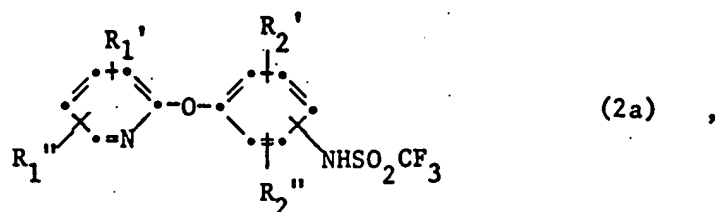
Die Verbindungen der Formel (1a) enthalten im Molekül neben der NHSO_2CF_3 -Gruppe mindestens einen Halogen- oder halogenhaltigen Substituenten. In bevorzugten Verbindungen beträgt die Gesamtzahl der Substituenten $R_1 + R_2$ 1 bis 4 ($n + m = 1$ bis 4), vorzugsweise 2 bis 4 ($n + m = 2$ bis 4). Sind im Pyridin- bzw. Phenylkern mehrere Substituenten vorhanden (R_1 oder R_2), so können diese selbstverständlich gleich oder verschieden sein. Von den Substituenten Halogenalkyl, Nitro, Cyano, Halogenalkoxy und Alkoxy-carbonyl sind in den Verbindungen der Formel (1a) vorzugsweise höchstens 3, insbesondere höchstens 2 und besonders bevorzugt höchstens einer vorhanden. Die genannten Substituenten treten dabei vorzugsweise als Substituenten R_1 auf.

Besonders zu erwähnen sind jene Verbindungen der Formel (1a), in denen R_1 und R_2 unabhängig voneinander Chlor, Fluor, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Halogenalkyl, worin Halogen für Chlor oder/und Fluor steht, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy, Nitro oder Cyano bedeuten, vor allem solche, worin mindestens einer der Substituenten R_1 oder R_2 , vorzugsweise R_1 , Chlor oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Halogenalkyl, vorzugsweise Trifluormethyl, bedeutet, wobei vorzugsweise einer der Substituenten R_1 für $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Halogenalkyl, vorzugsweise für Trifluormethyl, steht.

In bevorzugten Verbindungen der Formel (1a) beträgt die Summe $n + m$ 1 bis 4, insbesondere 2 bis 4. Ferner sind jene Verbindungen der Formel (1a) hervorzuheben, in denen die NHSO_2CF_3 -Gruppe in 4-Stellung steht, wobei von solchen Verbindungen jene besonders zu erwähnen sind, in denen eine oder beide ortho-Stellung(en) zur $\text{-NHSO}_2\text{CF}_3$ -Gruppe durch $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, vorzugsweise Methyl, besetzt sind.

Als besonders vorteilhaft haben sich jene Verbindungen der Formel (1a) erwiesen, in denen der Pyridinring über die 2-Stellung mit dem Sauerstoffatom verknüpft ist.

Praktisch besonders wichtig sind Pyridyloxytrifluormethansulfon-
anilide der Formel



worin

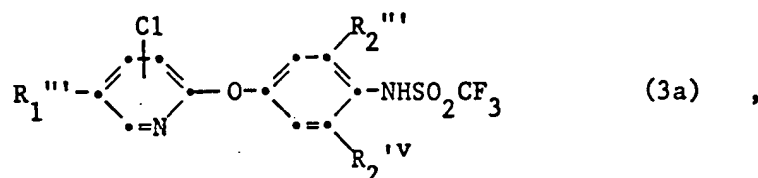
R_1' Chlor oder C_1-C_4 -Halogenalkyl, worin Halogen für Chlor oder Fluor steht,

R_1'' Wasserstoff, Chlor oder C_1-C_4 -Alkyl,

R_2' Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkoxycarbonyl, C_1-C_4 -Alkyl oder Chlor und

R_2'' Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl oder Chlor bedeuten,

wobei die unter Formel (1a) festgelegten Massgaben bezüglich der Substituentenbedeutungen gelten; Verbindungen der Formel

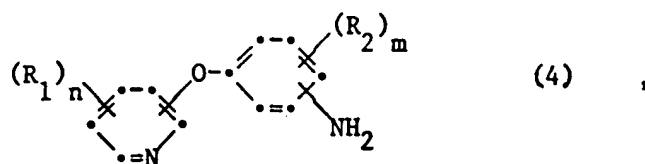


worin

R_1''' Trifluormethyl oder Chlor und R_2''' und $R_2''v$ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkyl bedeuten, zeigen besonders gute Wirkung gegen Keratinschädlinge.

Die im erfindungsgemässen Verfahren einsetzbaren Verbindungen der Formeln (1) - (3) und damit auch die neuen erfindungsgemässen Verbindungen der Formeln (1a) - (3a) können nach an sich bekannten Herstellungsverfahren erhalten werden.

Ein solches Verfahren besteht darin, dass man ein Pyridyloxylanilin der Formel



worin die allgemeinen Symbole die in Formel (1) angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart einer Base mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid oder einem Trifluormethansulfonsäurehalogenid umgesetzt.

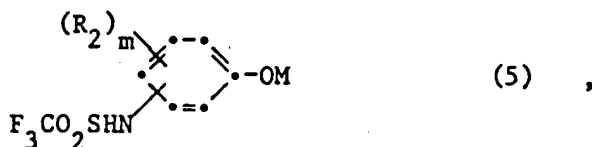
Von den Trifluormethansulfonsäurehalogeniden sind insbesondere Trifluormethansulfonsäurechlorid und -fluorid geeignet. Bevorzugt ist jedoch die Verwendung von Trifluormethansulfonsäureanhydrid.

Die Umsetzung einer Verbindung der Formel (4) mit Trifluormethansulfonsäurehalogenid oder -anhydrid wird zweckmässigerweise in Gegenwart einer Stickstoffbase, beispielsweise einem tertiären Amin, wie Pyridin, Triäthylamin oder N,N-Dimethylanilin durchgeführt.

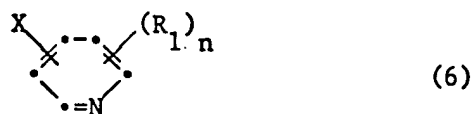
Die Umsetzung kann in Anwesenheit von reaktionsinerten Lösungs- oder Verdünnungsmitteln durchgeführt werden. In Frage kommen beispielsweise aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan, Petroläther, Benzol, Toluol und Xylol; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Äthylenchlorid, Dichlormethan, Trichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachloräthylen und Chlorbenzol; Äther und ätherartige Verbindungen, wie Anisol, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyäthan und Dialkyläther wie Diäthyläther, Diisopropyläther und tert.-Butylmethyläther; Nitrile, wie Acetonitril und Propionitril; N,N-dialkylierte Amide, wie Dimethylformamid und Dimethylacetamid; Dimethylsulfoxid; Ketone, wie Aceton, Diäthylketon und Methyläthylketon; und Gemische solcher Lösungsmittel untereinander.

Die Reaktionstemperaturen liegen zweckmässigerweise zwischen -15° und $+150^{\circ}\text{C}$, bevorzugt zwischen -5° und 120°C .

Nach einem weiteren Verfahren können die Verbindungen der Formel (1) hergestellt werden, indem man ein Phenolat der Formel



worin M ein Alkalimetall- oder Kupferatom bedeutet und R_2 und m wie in Formel (1) definiert sind, in einem Lösungsmittel mit einer Verbindung der Formel



umsetzt, worin X für ein Halogenatom steht und R_1 und n wie in Formel (1) definiert sind.

Beispiele für bevorzugte Lösungsmittel in diesem Verfahren sind Pyridin, Chinolin, Dimethylformamid und dergleichen. Bevorzugt wird ein Katalysator verwendet, insbesondere CuCl. Die Alkalimetallsalze (M = Alkalimetallatom) können als solche eingesetzt oder können in situ gebildet werden, z.B. durch Zugabe eines Alkalimetallhydroxids oder -alkoholates. Die Reaktionstemperatur kann je nach der Reaktionsfähigkeit der Ausgangsstoffe in weiten Grenzen variieren, ebenso wie die Reaktionszeiten. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 200°C.

Die in den beiden vorstehend beschriebenen Verfahren einzusetzenden Ausgangsverbindungen der Formeln (4) bis (6) sowie die Trifluormethansulfonhalogenide und -anhydride sind bekannt oder können nach an sich bekannten Verfahren erhalten werden. So kann beispielsweise

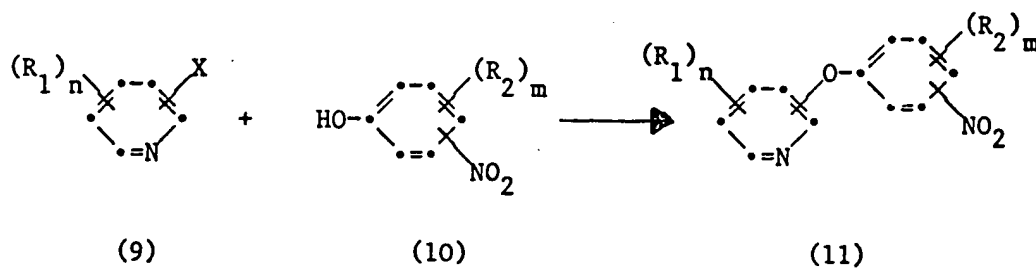
$$(R_1)_n \begin{array}{c} \diagdown \\ \cdot \\ \diagup \end{array} \begin{array}{c} \cdots \\ \cdot \\ \cdots \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \cdot \\ \diagdown \end{array} X \quad (7)$$
$$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{R}_2)_m\text{NH}_2 \quad (8)$$

Die Umsetzung kann in Gegenwart eines reaktionsinerten Lösungs- oder Verdünnungsmittels durchgeführt werden, beispielsweise in Gegenwart eines der vorstehend für die erste Herstellungsmethode von Verbindungen der Formel (1) angeführten Medien. Die Reaktions-temperaturen liegen zweckmässigerweise zwischen 0° und 200°C, bevorzugt zwischen 0° und 150°C.

Die Verbindungen der Formel (5) können leicht durch Umsetzung eines Aminophenols der Formel (8) mit einem Trifluormethansulfonsäure-halogenid oder -anhydrid nach dem ersten erfindungsgemässen Verfahren (Umsetzung der Verbindung der Formel (4) mit den genannten Halogeniden oder Anhydrid) und Ueberführung des Phenols in ein Salz erhalten werden.

Die Ausgangsprodukte der Formeln (7) und (8) sind bekannt oder lassen sich analog bekannten Methoden herstellen.

Verbindungen der Formel (4) können alternativ auch durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindungen hergestellt werden. Es können dazu übliche Reduktionsmethoden verwendet werden, wie z.B. Eisen (Béchamp-Reduktion), Natriumsulfid und insbesondere katalytische Reduktion mit H_2 (Katalysator z.B. Raney-Nickel). Die genannten Nitroverbindungen sind bekannt oder können ebenfalls nach bekannten Verfahren hergestellt werden, z.B. nach dem Schema



worin X Chlor, Brom oder Jod bedeutet und die übrigen allgemeinen Symbole wie in Anspruch (1) definiert sind.

Obwohl die Umsetzung in Gegenwart einer Base durchgeführt werden kann, die als Beschleuniger und Säureakzeptor wirkt, wird sie vorzugsweise durch eine Vorreaktion der Verbindung der Formel (10) mit einer Base unter Bildung eines Salzes durchgeführt, wobei die

Salze von anorganischen Basen bevorzugt werden. Es ist bekannt, dass solche Salze leicht hergestellt werden, und zwar können sie in situ hergestellt oder isoliert werden. Am meisten werden die Salze von Alkalimetallen, wie z.B. von Natrium und Kalium, oder die Kupfersalze bevorzugt. Wenn Alkalimetallsalze verwendet werden, sind Dimethylformamid und Pyridin die bevorzugten Lösungsmittel. Wenn R_2 ein elektronenspendender Substituent, wie z.B. Alkyl oder Alkoxy, in der 2- oder 4-Stellung zur Nitrogruppe ist, ist Pyridin das bevorzugte Lösungsmittel und es wird zweckmässig eine Spur Kupfer-I-chlorid als Katalysator verwendet. Kupfer-I-salze oder ein Kupfer-I-chloridkatalysator und Pyridin als Lösungsmittel werden zur Herstellung von 3-Phenoxynitrobenzolen bevorzugt. Es ist vorteilhaft, wenn X Brom oder Jod ist.

Die vorstehend beschriebenen Zwischenprodukte sind, sofern sie neu sind, ebenso Gegenstand der vorliegenden Erfindung wie die Verfahren zu deren Herstellung.

Die Verbindungen der Formel (1) bzw. (1a) sind sauer (saueres H-Atom an der substituierten Aminogruppe). Wie bereits erwähnt, bilden sie daher Salze, die ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind bzw. die ebenfalls im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzt werden können. Diese Salze sind im allgemeinen Metall-, Ammonium- oder organische Aminsalze (substituierte Ammoniumsalze) und können durch Behandeln der sauren Form mit einer stöchiometrisch äquivalenten Menge einer geeigneten Base unter milden Bedingungen hergestellt werden. Zu den Metallsalzen gemäss der Erfindung gehören Alkalimetall- (z.B. Lithium-, Natrium- und

Kalium-), Erdalkalimetall- (z.B. Barium, Calcium- und Magnesium-) und Schwermetallsalze (z.B. Zink- und Eisensalze) sowie auch andere Metallsalze, wie z.B. Aluminiumsalze. Zu geeigneten Basen, die zur Herstellung der Metallsalze verwendet werden können, gehören Metalloxide, -hydroxide, -carbonate, -bicarbonate und alkoxide. Einige Salze werden auch durch Kationenaustauschreaktionen (durch Umsetzung eines Salzes gemäss der Erfindung mit einem organischen oder anorganischen Salz nach einer Kationenaustauschreaktion) hergestellt. Zu den organischen Aminsalzen gehören die Salze von aliphatischen (z.B. Alkyl-), aromatischen und heterocyclischen Aminen, sowie auch solche mit einer Mischung dieser Strukturarten. Die zur Herstellung der Salze gemäss der Erfindung geeigneten Amine können primär, sekundär oder tertiär sein und enthalten vorzugsweise nicht mehr als 20 Kohlenstoffatome. Zu solchen Aminen gehören z.B. Morpholin, Methylcyclohexylamin und dergleichen. Diese Amine und die Ammoniumsalze können durch Umsetzung der sauren Form mit der geeigneten organischen Base oder mit Ammoniumhydroxid hergestellt werden. Geeignete Salze sind im allgemeinen die Alkalimetall-, Ammonium- und Aminsalze.

Die Salze gemäss der Erfindung werden auch häufig durch Umsetzung der Ausgangsverbindungen in wässrigen Lösungen hergestellt. Diese Lösung kann eingedampft werden, um so das Salz der Verbindung, im allgemeinen in Form eines trockenen Pulvers, zu ergeben.

In einigen Fällen kann es einfacher sein, ein nicht-wässriges Lösungsmittel, wie z.B. Alkohole, Aceton usw., zu verwenden. Die erhaltene Lösung wird dann zur Entfernung des Lösungsmittels entsprechend behandelt, z.B. unter vermindertem Druck eingedampft. Weil viele der Salze wasserlöslich sind, werden sie häufig in der Form der wässrigen Lösungen verwendet.

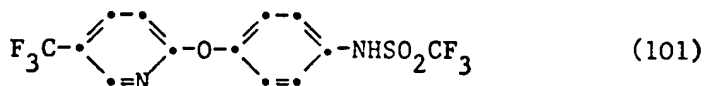
Verbindungen der Formel (1) bzw. (1a) (z.B. erhalten nach einem der vorstehend beschriebenen Verfahren) können durch geeignete an sich bekannte Reaktionen auch in andere Verbindungen der Formel (1) bzw. (1a) umgewandelt werden.

So können z.B. Verbindungen der Formel (1) bzw. (1a) zur Einführung von Substituenten R_1 bzw. R_2 halogeniert (vorzugsweise chloriert) oder nitriert werden. Diese Verfahren können nach bekannten Nitrier- und Halogenierungs(Chlorierungs-)verfahren von Aromaten durchgeführt werden. Die Herstellung bzw. Verwandlung von Salzen ist bereits erörtert worden.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern das erfindungsgemäße Verfahren sowie die Herstellung der darin verwendeten Wirkstoffe der Formel (1) bzw. der neuen Verbindungen der Formel (1a) näher. Es wird jedoch betont, dass die Erfindung nicht auf diese Beispiele beschränkt ist.

In den nachfolgenden Beispielen, ebenso wie in der gesamten übrigen Beschreibung und in den Patentansprüchen, bedeuten Teile- und Prozentangaben Gewichtsteile und Gewichtsprozent, sofern nichts anderes angegeben ist. Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Beispiel 1: 13 g 4-(5-Trifluormethylpyridin-2-yl-oxy)-anilin und 6,1 g N,N-Dimethylanilin in 100 ml Dichlormethan werden bei -15°C mit 14,8 g Trifluormethansulfonsäureanhydrid tropfenweise versetzt. Nachdem sich das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt hat, wird es bis zur Auskristallisation stehengelassen. Anschließend wird das auskristallisierte Produkt abfiltriert und in Essigester aufgenommen. Die Lösung wird zweimal mit 1 N Salzsäure und dann zweimal mit wässriger Natriumchloridlösung gewaschen, getrocknet, mit Aktivkohle entfärbt und eingedampft. Man erhält so 4-(5-Trifluormethylpyridin-2-yl-oxy)-trifluormethansulfonanilid der Formel

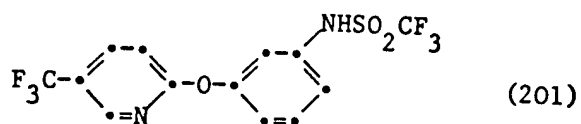


mit einem Fp. von $162-165^{\circ}\text{C}$.

Das als Ausgangsprodukt benötigte 4-(5-Trifluormethylpyridin-2-yl-oxy)-anilin kann folgendermassen hergestellt werden:

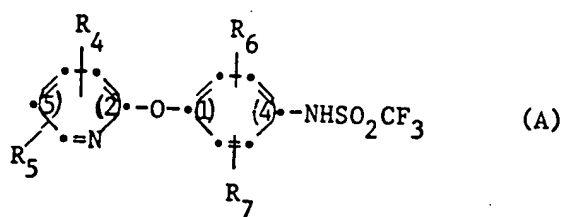
Zu 22 g (0,2 Mol) 4-Aminophenol in 100 ml Dimethylsulfoxid werden unter Stickstoffatmosphäre 11,2 g (0,2 Mol) Kaliumhydroxid in 15 ml Wasser zugetropft. Bei 25°C werden 36 g (0,2 Mol) 2-Chlor-5-(trifluormethyl)-pyridin in 30 ml Dimethylsulfoxid zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschliessend auf Eiswasser gegossen und mit Essigsäureäthylester extrahiert. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird in Aether gelöst und mit 1 N Salzsäure extrahiert. Die saure Phase wird mit konzentrierter Natronlauge alkalisch gestellt und mit Aether extrahiert. Die Aetherphase wird mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Man erhält so 4-(5-Trifluormethylpyridin-2-yl-oxy)-anilin als braunes Öl.

Beispiel 2: 7,6 g 3-(5-Trifluormethylpyridin-2-yl-oxy)-anilin und 3,6 g N,N-Dimethylanilin in 50 ml Dichlormethan werden bei -15°C mit 8,5 g Trifluormethansulfonsäureanhydrid tropfenweise versetzt. Nachdem sich das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt hat, wird das Gemisch mit Essigester verdünnt, zweimal mit 1 N Salzsäure und anschliessend zweimal mit 2 N Natronlauge gewaschen. Die organische Phase wird getrocknet, geklärt und eingedampft. Der kristalline Rückstand wird mit Aether gewaschen, in Essigester gelöst und mit 1 N Salzsäure geschüttelt, dann getrocknet und eingedampft. Man erhält so 3-(5-Trifluormethylpyridin-2-yl-oxy)trifluormethansulfonanilid der Formel



mit einem Fp. vom $151-153^{\circ}\text{C}$.

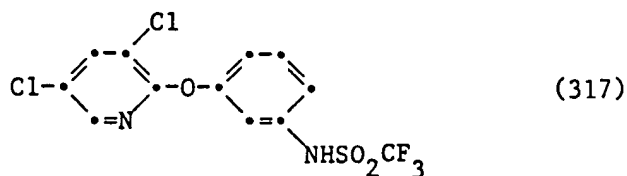
Beispiel 3: Verfährt man analog den in den Beispielen 1 und 2 angegebenen Herstellungsvorschriften, so erhält man unter Verwendung der entsprechenden Ausgangsprodukte die in der nachfolgenden Tabelle zusammengefassten Pyridyloxytrifluormethansulfonanilide der Formel



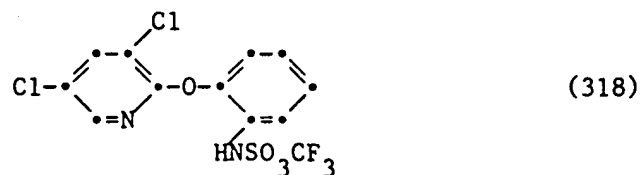
Tabelle

Verbindung Nr.	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	Fp (°C)
301	5-CF ₃	H	2-CH ₃	H	143-145
302	3-Cl	5-Cl	2-CH ₃	H	162-165
303	5-CF ₃	H	3-CH ₃	H	136-137
304	5-CF ₃	3-Cl	H	H	103-105
305	3-Cl	5-Cl	H	H	133-135
306	5-CF ₃	3-Cl	3-CH(CH ₃) ₂	H	175-178
307	5-CF ₃	H	3-CH(CH ₃) ₂	H	145-147
308	5-CF ₃	3-Cl	3-CH ₃	5-CH ₃	160-162
309	5-CF ₃	H	3-CH ₃	5-CH ₃	154-156
310	5-CF ₂ CFC1 ₂	3-Cl	H	H	134-136
311	5-CF ₃	H	2-Cl	6-Cl	165-168
312	5-CF ₃	3-Cl	2-Cl	6-Cl	127-129
313	3-Cl	5-Cl	3-CH ₃	5-CH ₃	178-180
314	3-Cl	5-Cl	3-CH(CH ₂) ₂	H	139-141
315	3-Cl	5-Cl	3-CH ₃	H	148-150
316	5-CF ₃	3-Cl	3-COOCH ₃	H	151

In analoger Weise werden auch die Verbindungen der Formel



mit einem Fp. von 172-176°C und der Formel



mit einem Fp. von 90-91°C erhalten.

Beispiel 4: Von der Verbindung der Formel (303) wird eine 0,4 %ige Stammlösung in Äthylenglykolmonomethyläther bereitet. Dann wird bei Zimmertemperatur eine wässrige Applikationsflotte hergestellt, die in 120 ml destilliertem Wasser 0,12 ml eines Netz- und Dispergiermittels, 0,6 ml Ameisensäure 1:10 und 0,75 ml der 0,4 %igen Stammlösung enthält. Dann werden 3 g Wollflanell-Gewebe mit heissem Wasser durchnetzt und bei Zimmertemperatur eingegeben. Unter ständigem Umziehen des Wollmusters wird die Badtemperatur innerhalb 20 Minuten auf 98°C erhöht und 60 Minuten bei 98°C gehalten. Dann wird abgekühlt, die Wollmuster werden zweimal 3 Minuten mit destilliertem Wasser gespült, von Hand abgequetscht und an der Luft getrocknet. Die Wirkstoffkonzentration beträgt 1000 ppm, berechnet auf das Wollgewicht.

Das so getrocknete Muster wird der Mottenechtheitsprüfung (Frassschutz gegen die Kleidermotte *Tineola bisselliella* Hum.) sowie der Echtheitsprüfung gegen Larven des Pelzkäfers (*Attagenus piceus* Oliv) und Teppichkäfers (*Anthrenus flavipes*) gemäss SNV 195901 unterworfen.

Es werden jeweils 4 Wochen alte Larven von *Tineola bisselliella* resp. *Anthrenus flavipes* und 6 bis 7 Wochen alte Larven von *Attagenus piceus* zur Prüfung verwendet. Aus dem behandelten Wollflanellmuster werden Stücke gleicher Grösse ausgeschnitten und 14 Tage lang bei konstanter Temperatur (28°C) und konstanter relativer Luftfeuchtigkeit (65%) dem Angriff (Frass) von je 15 Larven des entsprechenden Schädlings ausgesetzt. Die Beurteilung erfolgt einerseits nach dem relativen Gewichtsverlust des Prüflings und andererseits nach der Anzahl noch lebender Organismen.

Die geprüfte Verbindung zeigt eine ausgezeichnete Wirkung gegen alle 3 verwendeten Schädlinge.

Verwendet man an Stelle der Verbindung der Formel (303) eine der Verbindungen der Formeln (101), (201), (301), (304), (306) - (309) und (313) - (315) und verfährt ansonsten wie vorstehend beschrieben, so kommt man ebenfalls zu Wollmustern, die ausgezeichnet gegen die 3 geprüften Schädlinge geschützt sind.

Beispiel 5: Von der Verbindung der Formel (303) wird eine 0,4 %ige Stammlösung in Aethylenglykolmonomethyläther bereitet. 12,5 ml der Stammlösung werden mit Aethylenglykolmonomethyläther welcher 0,65 g/l eines Netz- und Dispergiermittels enthält, auf 50 ml verdünnt (=Lösung Nr. 1). 25 ml der Lösung Nr. 1 werden mit Aethylenglykolmonomethyläther, welcher 0,65 g/l eines Netz- und Dispergiermittels enthält, auf 50 ml verdünnt (=Lösung Nr. 2). 25 ml der Lösung Nr. 2 werden erneut mit Aethylenglykolmonomethyläther, welcher 0,5 g/l eines Netz- und Dispergiermittels enthält, auf 50 ml verdünnt (= Lösung Nr. 3).

Von den Lösungen Nr. 1, 2 und 3 werden je 3 ml in Kristallisierschalen geleert und je eine geköderte Rondelle aus Wollflanell 3 Sekunden darin benetzt. Die feuchten Rondellen werden anschließend zwischen Aluminiumfolien foulardiert, und zwar derart, dass die abgequetschten Rondellen je 50 % Flotte aufgenommen haben. Die Konzentration an Wirkstoff auf den Rondellen beträgt dann der Reihe nach 500 ppm, 250 ppm und 125 ppm.

Die feuchten Rondellen werden an der Luft getrocknet und den gleichen biologischen Prüfungen unterworfen, wie in Beispiel 4 beschrieben.

Die geprüfte Verbindung zeigt eine ausgezeichnete Wirkung gegen alle 3 Schädlinge.

Verwendet man an Stelle der Verbindung der Formel (303) eine der Verbindungen der Formeln (101), (201), (301), (304), (306) - (309) und (313) - (316) und verfährt ansonsten wie vorstehend beschrieben, so kommt man ebenfalls zu Wollmustern, die ausgezeichnet gegen die 3 geprüften Schädlinge geschützt sind.

Beispiel 6: Es wird eine 10 %ige Lösung der Verbindung der Formel (315) in Aethylenglykolmonomethyläther hergestellt. Ein Volumenteil dieser Lösung wird mit 200 Volumenteilen eines zur Trockenreinigung geeigneten Lösungsmittels, z.B. einer passenden Benzinfraktion oder Perchloräthylen, verdünnt. Gewünschtenfalls können noch reinigungsfördernde Zusätze beigelegt werden. Wollartikel werden nun wie üblich in dieser Reinigungsflüssigkeit behandelt und anschliessend auf einen Lösungsmittelgehalt von ca. 100 % des Wollgewichtes abgeschleudert. Sie sind nach dem Trocknen hervorragend gegen die oben genannten keratinfressenden Schädlinge geschützt.

Beispiel 7: Es wird eine 0,5 %ige Lösung der Verbindung der Formel (315) in Methylenchlorid, Trichloräthylen oder einer tief-siedenden Benzinfraktion angesetzt. Ein Wollartikel wird mit Hilfe einer üblichen Sprüheinrichtung mit dieser Lösung besprüht, so dass $2 \times 15 \text{ g/m}^2$ an Wirkstofflösung appliziert werden. Bei einem Ausnützungseffekt des Aerosols von 30 % befinden sich dann etwa 400 ppm der Verbindung der Formel (315) auf dem Material. Das so ausgerüstete Wollgewebe ist gegen die oben genannten keratinfressenden Schädlinge geschützt.

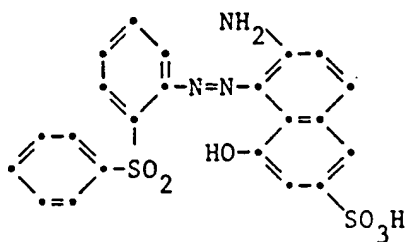
Verwendet man in den Beispielen 6 und 7 an Stelle der Verbindung der Formel (315) eine der Verbindungen der Formeln (201), (301), (303), (304), (306) - (309), (313) und (314) und verfährt ansonsten wie in den beiden Beispielen beschrieben, so erhält man

ebenfalls Wollgewebe, das gegen die oben genannten Keratinschädlinge geschützt ist.

Beispiel 8: Färbung und gleichzeitige Motten- und Käferechtausrüstung:

Auf einem Färbeapparat wird ein Stück Wollgewebe in 600 g einer Färbeflotte, die aus

- 0,15 g der Verbindung der Formel (303),
- 30,3 g Glaubersalz,
- 24,0 g Schwefelsäure conc.,
- 3,0 g eines roten Farbstoffes der Formel



und

541,5 g entmineralisiertem Wasser

besteht, während 5 Minuten bei 40°C vorgeätzt (Flottenverhältnis 1:20). Die Flotte wird anschliessend innerhalb 45 Minuten auf ca. 98°C erhitzt. Nach einer einstündigen Behandlungsdauer bei dieser Temperatur wird das Wollgewebe gespült und getrocknet. Der Farbstoff und die Verbindung der Formel (303) sind auf das Gewebe aufgezogen. Das rotgefärbte Wollgewebe ist nach dieser einbadigen Behandlung vollständig gegen Motten- und Käferlarvenfrass geschützt. Dies wird durch Echtheitsprüfung gemäss SNV-Norm 195901 und 195902 festgestellt.

Beispiel 9: Anwendung im Nachbehandlungsbad:

Auf einem Färbeapparat wird ein Stück Wollgewebe in 400 g einer Nachbehandlungsflotte, die aus

0,1 g der Verbindung der Formel (303),

4 g Ameisensäure 85 % und

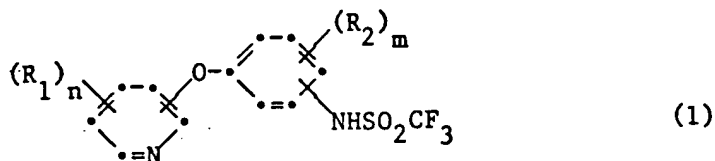
395 g entmineralisiertem Wasser

besteht, während 5 Minuten bei 30°C vorgeätzt (Flottenverhältnis 1:20). Die Flotte wird dann innerhalb von 20 Minuten auf 45°C erwärmt. Nach einer 30 Minuten dauernden Behandlung bei dieser Temperatur, wobei das Wollgewebe unter ständiger Bewegung gehalten wird, wird letzteres in kaltem Wasser gut gespült und getrocknet. Das so behandelte Wollgewebe ist gegen die Larven von Wollschälingen vollständig geschützt.

Ersetzt man in den beiden vorstehenden Beispielen 8 und 9 die Verbindung der Formel (303) jeweils durch eine der Verbindungen der Formeln (101), (201), (301), (304), (306) - (309) und (313) - (316), so erhält man ebenfalls gut gegen Wollschädlinge geschütztes Gewebe.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Schützen bzw. Ausrüsten von Keratinmaterial bzw. keratinhaltigem Material vor bzw. gegen Befall durch keratinfressende Insekten, dadurch gekennzeichnet, dass man das zu schützende Material mit Verbindungen der Formel



oder deren Salzen

behandelt, worin

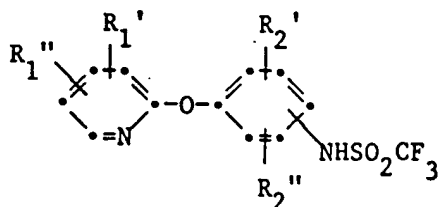
R_1 und R_2 unabhängig voneinander jeweils Halogen, Halogenalkyl, Alkyl, Nitro, Cyano, Alkoxy, Halogenalkoxy oder Alkoxycarbonyl und n und m unabhängig voneinander 0 oder eine Zahl von 1 bis 3 bedeuten, wobei, wenn n bzw. $m > 1$, die Substituenten R_1 bzw. R_2 gleich oder verschieden sein können und wobei im Molekül mindestens ein Substituent aus der Gruppe Halogen, Halogenalkyl und Halogenalkoxy enthalten ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (1) einsetzt, worin R_1 und R_2 unabhängig voneinander Chlor, Fluor, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, worin Halogen Chlor oder/und Fluor bedeutet, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl, Nitro oder Cyano bedeuten.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (1) einsetzt, worin für den Fall, dass R_1 oder R_2 für Halogen steht, die Summe $n + m$ mindestens 2 beträgt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (1) einsetzt, worin die Summe $n + m$ 1 bis 4 beträgt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (1) einsetzt, worin mindestens einer der Substituenten R_1 oder R_2 , vorzugsweise R_1 , Chlor oder C_1-C_4 -Halogenalkyl, vorzugsweise Trifluormethyl, bedeutet.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (1) einsetzt, die höchstens 2, vorzugsweise höchstens einen Substituenten aus der Gruppe Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Nitro und Cyano enthält.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (1) einsetzt, worin die $-NHSO_2CF_3$ -Gruppe in 4-Stellung steht.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (1) einsetzt, worin der Pyridinring über die 2-Stellung mit dem Sauerstoffatom verbunden ist.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel 1 einsetzt, worin eine oder beide ortho-Stellungen zur $-NHSO_2CF_3$ -Gruppe durch C_1-C_4 -Alkyl besetzt sind.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



einsetzt, worin

R_1' Chlor oder C_1-C_4 -Halogenalkyl, worin Halogen für Chlor oder/und Fluor steht, vorzugsweise Trifluormethyl,

R_1'' Wasserstoff, Chlor oder C_1-C_4 -Alkyl,

R_2' Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxycarbonyl oder Chlor und

R_2'' Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl oder Chlor bedeuten.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das zu schützende Material, insbesondere wollfaserhaltige Textilien, mit einer wässrigen Flotte, die eine oder mehrere in Anspruch 1 definierte Verbindungen enthält, behandelt, beispielsweise nach dem Ausziehverfahren oder dem Foulardverfahren, wobei die wässrige Flotte gegebenenfalls noch übliche Textilhilfsmittel, wie z.B. Dispergatoren, Netzmittel, Säuren, Basen und/oder Farbstoffe enthalten kann.

12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das zu schützende Material mit einer organischen Reinigungsflüssigkeit behandelt, die eine oder mehrere in Anspruch 1 definierte Verbindungen enthält.

13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das zu schützende Material mit einem organischen Lösungsmittel besprüht, das eine oder mehrere in Anspruch 1 definierte Verbindungen enthält.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass man auf die zu schützenden Materialien die Wirkstoffverbindungen in einer Menge von 10 bis 2'000 ppm, vorzugsweise 100 bis 1'000 ppm, bezogen auf das zu schützende Material, aufbringt.

15. Verfahren nach Anspruch 11 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass man Wolltextilien im Färbebad nach dem Ausziehverfahren behandelt.

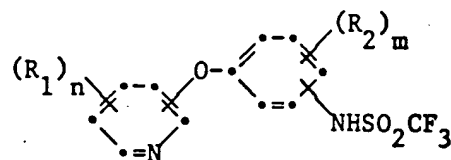
16. Verfahren nach Anspruch 11 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass man Wolltextilien im Nachbehandlungsbad nach dem Ausziehverfahren behandelt.

17. Das nach einem der Ansprüche 1 bis 16 ausgerüstete Keratinmaterial.

18. Keratinmaterial nach Anspruch 17, vorzugsweise wollhaltige Textilien, Pelze und Felle, enthaltend 10 bis 2'000 ppm, vorzugsweise 100 bis 1'000 ppm, an Verbindungen der Formel (1).

19. Verwendung der in den Ansprüchen 1 bis 10 definierten Verbindungen zum Schützen von Keratinmaterial, insbesondere von Wolltextilien, gegen den Befall durch Keratinschädlinge.

20. Pyridyloxytrifluormethansulfonanilide der Formel



und deren Salze, worin

R_1 und R_2 unabhängig voneinander jeweils Halogen, Halogenalkyl, Alkyl, Nitro, Cyano, Alkoxy, Halogenalkoxy oder Alkoxycarbonyl und n und m unabhängig voneinander 0 oder eine Zahl von 1 bis 3 bedeuten, wobei, wenn n bzw. $m > 1$, die Substituenten R_1 bzw. R_2 gleich oder verschieden sein können und wobei im Molekül mindestens ein Substituent aus der Gruppe Halogen, Halogenalkyl und Halogenalkoxy enthalten ist, und wobei für den Fall, dass R_1 oder R_2 für Halogen steht, die Summe $n + m$ mindestens 2 beträgt.

21. Pyridyloxytrifluormethansulfonanilide nach Anspruch 20, worin R_1 und R_2 unabhängig voneinander Chlor, Fluor, C_1 - C_4 -Halogenalkyl,

worin Halogen für Chlor oder/und Fluor steht, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, Nitro oder Cyano bedeuten.

22. Pyridyloxytrifluormethansulfonanilide nach Anspruch 20 oder 21, worin die Summe $n + m$ 1 bis 4 beträgt.

23. Pyridyloxytrifluormethansulfonanilide nach einem der Ansprüche 20 bis 22, worin mindestens einer der Substituenten R_1 oder R_2 , vorzugsweise R_1 , Chlor oder C_1-C_4 -Halogenalkyl, vorzugsweise Trifluormethyl, bedeutet.

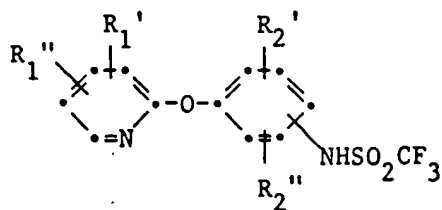
24. Pyridyloxytrifluormethansulfonanilide nach einem der Ansprüche 20 - 23, die höchstens 2, vorzugsweise höchstens einen Substituenten aus der Gruppe Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Nitro und Cyano enthalten.

25. Pyridyloxytrifluormethansulfonanilide nach einem der Ansprüche 20 bis 24, worin die $-NHSO_2CF_3$ -Gruppe in 4-Stellung steht.

26. Pyridyloxytrifluormethansulfonanilide nach Anspruch 20, worin der Pyridinring über die 2-Stellung mit dem Sauerstoffatom verbunden ist.

27. Pyridyloxytrifluormethansulfonanilide nach Anspruch 25 oder 26, worin eine oder beide ortho-Stellungen zur $-NHSO_2CF_3$ -Gruppe durch C_1-C_4 -Alkyl besetzt sind.

28. Pyridyloxytrifluormethansulfonanilide nach Anspruch 20 der Formel



worin

R_1' Chlor oder C_1-C_4 -Halogenalkyl, worin Halogen für Chlor oder Fluor steht,

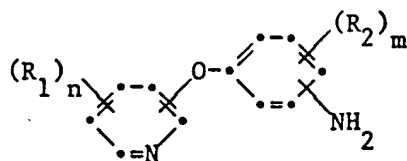
R_1'' Wasserstoff, Chlor oder C_1-C_4 -Alkyl,

R_2' Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxycarbonyl oder Chlor und

R_2'' Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl oder Chlor bedeuten,

wobei die in Anspruch 20 festgelegten Einschränkungen bezüglich Substituentenbedeutungen gelten.

29. Verfahren zur Herstellung von Pyridyloxytrifluormethansulfonaniliden der in Anspruch 20 definierten Formel, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Pyridyloxyanilin der Formel



worin die allgemeinen Symbole die in Anspruch 20 angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart einer Base mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid oder einem Trifluormethansulfonsäurehalogenid umgesetzt.

30. Mittel zum Schützen bzw. Ausrüsten von Keratinmaterial bzw. keratinhaltigem Material gegen den Befall durch Keratinschädlinge, das ein oder mehrere in Anspruch 20 definierte Pyridyloxytrifluormethansulfonanilide enthält.

31. Mittel nach Anspruch 30, das neben dem Wirkstoff noch übliche Träger und/oder Formulierungshilfsmittel, beispielsweise organische Lösungsmittel, Wasser, Säuren, Basen, Netz-, Dispergier- und/oder Emulgiermittel enthält.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.